ORSAY
Série A
N° d'Ordre
1119

PARIJS

ASSOCIATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE ET DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE POUR LA RECHERCHE DE TRACES DE GAZ PERMANENTS

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la thèse de DOCTORAT ES SCIENCES APPLIQUEES enregistrée au C. N. R. S. sous le Numéro : AO 7755

GIRY Lucien

Ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers
Ingénieur au Service d'Analyse des Gaz du C. N. R. S.

Soutenue le 16 mai 1973 à la FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD - Centre d'ORSAY

devant le jury :

MM. H. GUERIN Président

M. CHAIGNEAU
G. LE MOAN
Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544721_0052

ORSAY
Série A
N° d'Ordre

ASSOCIATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE ET DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE POUR LA RECHERCHE DE TRACES DE GAZ PERMANENTS

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie la thèse de DOCTORAT ES SCIENCES APPLIQUEES enregistrée au C. N. R. S. sous le Numéro : AO 7755

GIRY Lucien

Ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers
Ingénieur au Service d'Analyse des Gaz du C. N. R. S.

Soutenue le I6 mai I973 à la FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD - Centre d'ORSAY

devant le jury :

MM. H. GUERIN Président

M. CHAIGNEAU
G. LE MOAN
Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

ASSOCIATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE ET DE LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE POUR LA RECHERCHE DE TRACES DE GAZ PERMANENTS (*)

par L. Giry et M. Chaigneau, avec la collaboration de L. P. Ricard

Service d'Analyse des Gaz du C. N. R. S.,
4, avenue de l'Observatoire, Paris 6e

Les possibilités de l'association de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse, à l'aide d'un séparateur moléculaire type WATSON-BIEMANN, sont étudiées en vue de la recherche de traces de gaz permanents dans l'azote, en particulier, lorsque le volume d'échantillon disponible reste inférieur au millilitre.

Les limites de trois modes de détection utilisables, sont précisées à partir des courbes d'étalonnage qui ont été obtenues avec des injections de 0,1 millilitre et des mélanges fournis par une bouteille à dilution exponentielle. Dans le cas le plus favorable, les seuils de détection sont compris entre 0,2 et 0,02 ppm en volume, pour le dioxyde de carbone, le protoxyde d'azote, le méthane, l'éthylène et l'éthane.

Cette méthode très sensible permet en outre, d'identifier les composants par l'enregistrement de leur spectre de masse, même s'ils sont imparfaitement séparés.

INTRODUCTION

Dans le cadre des recherches entreprises par notre Laboratoire, nous avions montré que l'association simple, de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse à l'aide d'une vanne à trois voies, permettait de détecter des teneurs de 1 ppm en volume de gaz permanents dans l'azote, avec des injections de 0,1 ml [1]. Nous avons poursuivi nos travaux, en cherchant à connaître si l'utilisation d'un séparateur moléculaire, maintenu à la température ambiante, pouvait encore abaisser le seuil de détection ou favoriser l'enregistrement des spectres de masse.

Nous n'avons pas déterminé les caractéristiques du séparateur pour les gaz; ceci a été fait par Simmonds et ses collaborateurs [3] pour un séparateur fondé sur la perméabilité à l'hydrogène d'un alliage au palladium. Cependant, nous avons défini un mode opératoire qui nous a permis d'étudier les différentes possibilités de la méthode, de les comparer et d'en établir les limites dans des cas précis.

(*) Communication présentée au 31e Congrès du G. A. M. S., 5-9 juin 1972. Cet article comprend une partie des résultats de la thèse de Doctorat d'État ès Sciences Chimie, mention Sciences Appliquées, de Lucien Giry, enregistrée au C. N. R. S. (AO-7755). Soutenance prévue en 1973 à l'Université PARIS-SUD.

DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

L'équipement utilisé représenté sur la *figure 1* comprend : un ensemble d'éléments de chromatographie en phase gazeuse, des accessoires permettant l'introduction des mélanges étalons et un spectromètre de masse M. A. T. type CH4.

Le gaz vecteur employé est l'hélium N 55; il traverse une colonne de purification si nécessaire, un régulateur de débit, une vanne d'échantillonnage, puis l'injecteur et la colonne de chromatographie. Cette colonne qui doit être choisie en fonction de la composition du mélange étudié, peut être éventuellement refroidie ou chauffée.

Les mélanges étalons sont produits par une bouteille à dilution exponentielle identique à celle décrite par Lovelock [2]. Elle est balayée en permanence par un gaz diluant et un volume déterminé du gaz considéré est injecté à l'instant t_0. Une pièce mobile, entraînée par l'action d'un champ magnétique, assure à l'intérieur l'homogénéité du mélange. Le gaz qui sort de la bouteille, traverse la boucle d'échantillonnage de la vanne. Les échantillons peuvent aussi être introduits en utilisant un injecteur à faible volume mort.

L'introduction dans le spectromètre de masse s'effectue à l'aide d'un séparateur moléculaire type Watson Biemann à deux étages. Le premier, plus long, est pompé à travers une vanne qui permet de régler la pression dans la source du spectromètre. Lorsque la

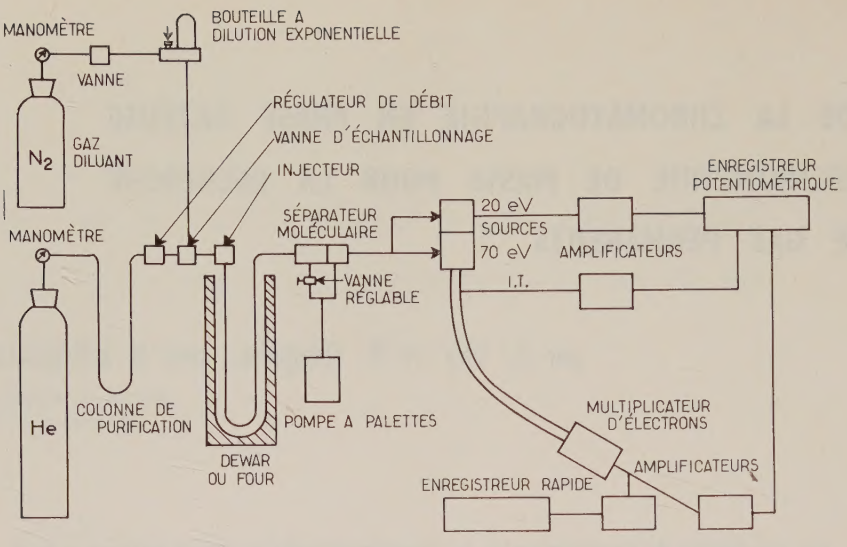

Fig. 1. — Appareillage.

vanne se trouve en position ouverte, cette pression est voisine de 10^{-5} Pa. La pompe à palettes élimine la fraction non introduite de gaz vecteur et des éluats. Le débit, qui correspond à cette fraction, reste voisin de celui de la colonne et peut être contrôlé à l'orifice de refoulement de la pompe.

Le spectromètre est équipé d'une source à 20 eV et d'une source à énergie d'ionisation variable. Il permet d'enregistrer les chromatogrammes par trois méthodes différentes avec un enregistreur potentiométrique :

1° par la mesure du courant d'ions de la source à 20 eV (S20),

2° par la mesure du courant d'ions total de la source à énergie variable réglée aussi à 20 eV (IT),

3° par la mesure du courant, relatif aux ions de même rapport m/e et détecté par le multiplicateur d'électrons pour une valeur particulière du champ magnétique (S70).

La valeur 20 eV étant choisie dans les deux premiers cas pour que l'hélium introduit ne soit pas ionisé.

D'autre part, lorsqu'un pic de chromatographie est détecté, il est possible d'enregistrer à grande vitesse le spectre de masse du corps correspondant en faisant varier rapidement le champ magnétique. Dans ce cas, un enregistreur galvanométrique est employé.

Sur la *figure* 2, nous remarquons, plus en détail, la constitution du séparateur qui comporte: un tube capillaire, deux tubes en verre fritté poreux, de longueur différente et un deuxième tube capillaire. Les tubes en verre fritté sont situés au centre de deux enceintes pompées. Ainsi, comme le volume de gaz qui traverse les parois poreuses est inversement proportionnel à la racine carrée de la masse moléculaire du gaz, il en résulte un enrichissement en composants les plus lourds dans la fraction utilisée. Cet enrichissement, bien que relativement faible pour les gaz légers, n'est pas négligeable compte tenu de la masse moléculaire de l'hélium.

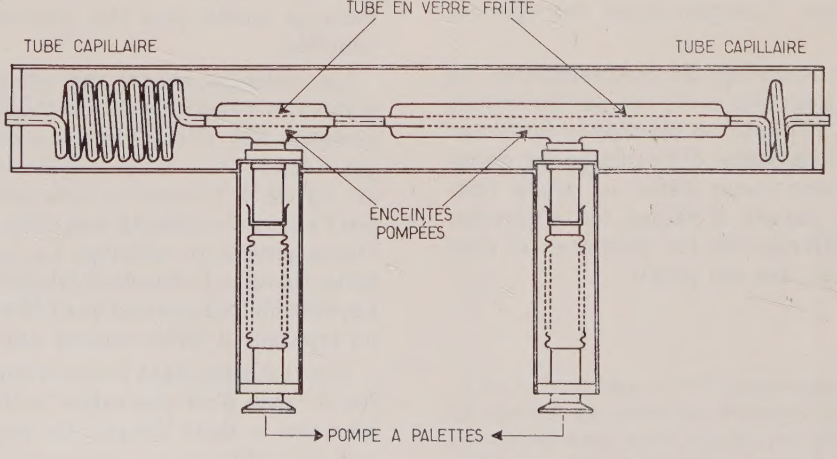

Fig. 2. — Constitution du séparateur.

MODE OPÉRATOIRE

La colonne en cuivre employée à la température ambiante ou à — 20° C pour le méthane, a les caractéristiques suivantes : longueur 1 m, diamètre 1,65 mm. Elle est remplie de Porapak Q qui a une granulométrie comprise entre 0,149 et 0,177 mm.

Le séparateur moléculaire étant à la température ambiante et le débit dans la colonne égal à 20 ml/mn, la vanne de réglage du pompage du premier étage du séparateur est fermée de façon à maintenir en régime permanent une pression source de 10^{-4} Pa.

Le gaz diluant employé pour balayer la bouteille à dilution exponentielle était l'azote N48 avec un débit de 60 ml/mn et, dans cette bouteille, chaque injection de gaz à étudier était de 1 ml. Ainsi, la concentration donnée par la relation $C = Co \exp\left(-\frac{Q}{V}\right)t$ était de 1 ppm pour $t = 31$ mn 30 s, puisque Q est le débit de gaz diluant : 60 ml/mn, V le volume de la bouteille : 225 ml, et Co la concentration initiale $\frac{1}{225}$.

Pour chaque gaz étudié, nous avons injecté 0,1 ml de mélange et nous avons enregistré le pic de chromatographie fourni en utilisant simultanément : soit la mesure du courant d'ions de la source à 20 eV et celle du courant détecté par le multiplicateur d'électrons pour un rapport m/e convenable, soit la mesure du courant d'ions de la source à 20 eV et celle du courant d'ions total. Ceci, afin de pouvoir effectuer des comparaisons et des contrôles par regroupement. Puis, au cours d'une troisième expérience, nous avons enregistré les spectres de masse toujours dans les mêmes conditions. Enfin, pour vérifier notre échelle de concentration, nous avons injecté d'autres mélanges connus. En général, l'intervalle de temps entre chaque injection était de 2 mn, sauf pour l'éthane dont le temps de rétention est le plus long.

RÉSULTATS

L'amplitude des pics détectés en fonction de la concentration est représentée sur les figures suivantes pour le dioxyde de carbone, le protoxyde d'azote, le méthane, l'éthylène et l'éthane.

Avec la source à 20 eV, nous obtenons *(fig. 3)* une bonne linéarité de détection, une sensibilité qui varie peu d'un corps à un autre et une limite de détection de l'ordre de 30 ppm lorsque la pression source est de 10^{-4} Pa et de 10 ppm lorsqu'elle est de 10^{-5} Pa malgré une plus faible sensibilité à cette pression. L'augmentation rapide du bruit de fond relatif à cette source en fonction de la pression explique ce phénomène.

Par la mesure du courant d'ions total à 20 eV *(fig. 4)*, la linéarité de détection est encore bonne et la limite de détection voisine de 15 ppm sans que l'influence de la pression source soit notable. L'écart de sensibilité pour les différents gaz qui est encore rela-

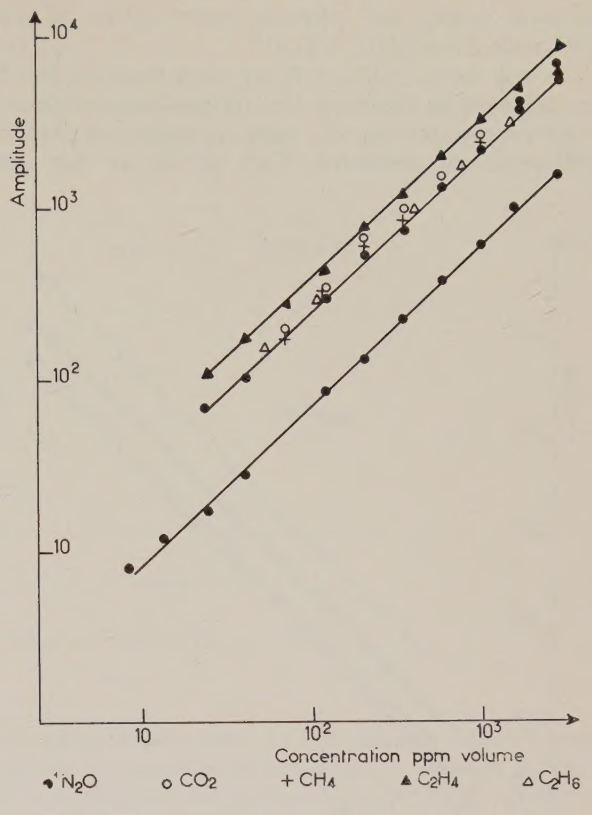

Fig. 3. — Amplitude des pics détectés. Source à 20 eV.

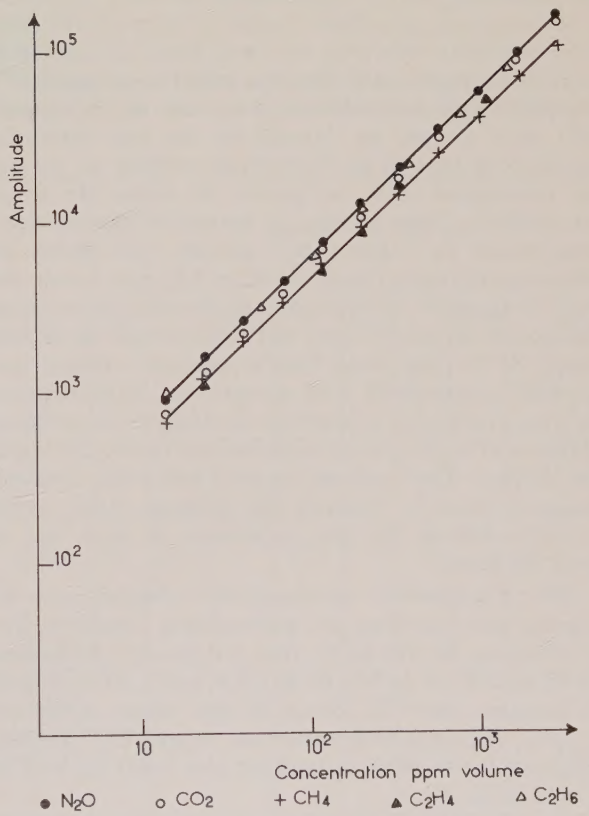

Fig. 4. — Mesure du courant d'ions total à 20 eV.

tivement faible, peut provenir entre autres de leur différence d'ionisation à 20 eV.

Avec la source réglée à 70 eV, nous trouvons *(fig. 5)* une linéarité de détection dans un domaine de concentration encore plus étendu, mais, cependant, de grandes différences de sensibilité. Ceci est dû au fait que,

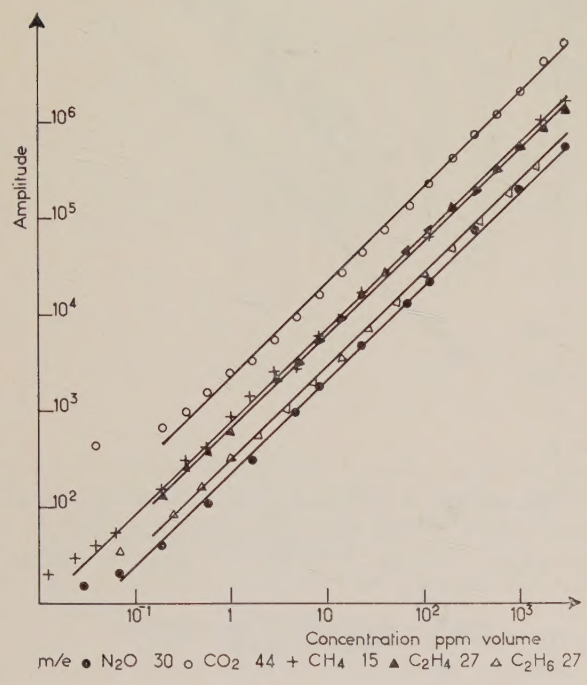

Fig. 5. — Source réglée à 70 eV.

pour chaque gaz, seuls les ions ayant un rapport *m/e* caractéristique sont détectés. Le choix de ce rapport doit tenir compte de l'amplitude des pics résiduels, du bruit de fond et de l'amplitude relative du pic qui lui correspond dans le spectre de masse du corps en question. Dans ce cas, la sensibilité dépend donc étroitement du rapport *m/e* adopté. Les limites de détection sont comprises entre 0,2 et 0,02 ppm en volume mais il apparaît, surtout pour le dioxyde de carbone, des écarts de même signe qui proviennent de la présence de ce gaz dans l'azote employé comme gaz diluant. L'azote N48 n'est garanti par le fournisseur qu'avec une teneur en mélange de dioxyde de carbone, méthane et monoxyde de carbone, inférieure à 0,5 ppm en volume. Ceci est en accord avec nos résultats puisque, pour le dioxyde de carbone, nous avons toujours détecté des pics supérieurs à deux fois le bruit de fond.

Afin d'augmenter la sensibilité obtenue par ce moyen, pour certains cas particuliers, il pourra être avantageux de travailler avec un courant d'émission de 60 ou 300 μA au lieu de 40 μA et aussi, de maintenir la pression dans la source à une valeur différente de celle que nous avons adoptée, compte tenu que son influence sur le bruit de fond est plus faible qu'avec la source à 20 eV.

Dans le *tableau I (fig. 6)*, sont portées les concentrations qui correspondent à un signal détecté, d'amplitude

Mode de détection .	SEUILS DE DÉTECTION : ppm VOLUME				
	CO_2	N_2O	CH_4	C_2H_4	C_2H_6
Source à 20 eV . .	40	24	70	24	53
Courant d'ions total à 20 eV . . .	8	5	14	24	14
m/e	44	30	15	27	27
Source à 70 eV . .	< 0,2	0,07	0,02	0,2	0,2

Fig. 6.

égale au double de celle du bruit de fond et qui mettent en évidence la différence de sensibilité entre les modes de détection. L'influence de la séparation obtenue avec la colonne considérée apparaît aussi surtout dans le cas de la source à 20 eV. Les pics du méthane et du dioxyde de carbone se trouvent près de celui de l'azote et le pic de l'éthane est déjà étalé, ils sont, en conséquence, plus aisément confondus avec le bruit de fond. Avec la source à 70 eV, cette influence n'est à considérer que si des corps mal séparés donnent des ions ayant le rapport *m/e* choisi. Ce qui peut généralement être évité. Par exemple, toujours avec la même colonne, la détection du protoxyde d'azote atmosphérique qui est impossible avec le rapport *m/e* 44 à cause des 300 ppm de dioxyde de carbone, devient réalisable avec le rapport *m/e* 30. Le seuil, pour le dioxyde de carbone avec la source à 70 eV, a été fixé en tenant compte des remarques déjà mentionnées; toutefois, à partir de l'amplitude du bruit de fond et de celle du pic qui correspond à 1 ppm, le seuil de détection calculé serait de 0,06 ppm.

Les chromatogrammes représentés sur la *figure 7* permettent de voir l'importance du bruit de fond avec les plus grandes sensibilités utilisables; ils correspondent à la détection de 24 ppm et 14 ppm de protoxyde d'azote respectivement avec la source à 20 eV et par la mesure du courant d'ion total et à 1 ppm et 0,02 ppm de méthane avec la source à 70 eV. Au cours de l'enregistrement de ces deux derniers chromatogrammes, la sensibilité n'a pas été changée et le premier pic est attribuable, en grande partie, à l'azote isotopique ^{15}N, mais aussi à la variation de pression source produite par le passage de l'azote. Ce phénomène serait gênant si une trop courte durée d'analyse était recherchée.

Les spectres de masse enregistrés pour différentes concentrations permettent de suivre l'évolution de l'amplitude des pics les plus caractéristiques des corps considérés. Par exemple, la *figure 8* représente un spectre résiduel et le spectre de l'éthane obtenu avec une concentration de 1 ppm. L'augmentation relative de l'amplitude des pics 30 et 27, qui sont caractéristiques de la présence de l'éthane, par rapport à celle

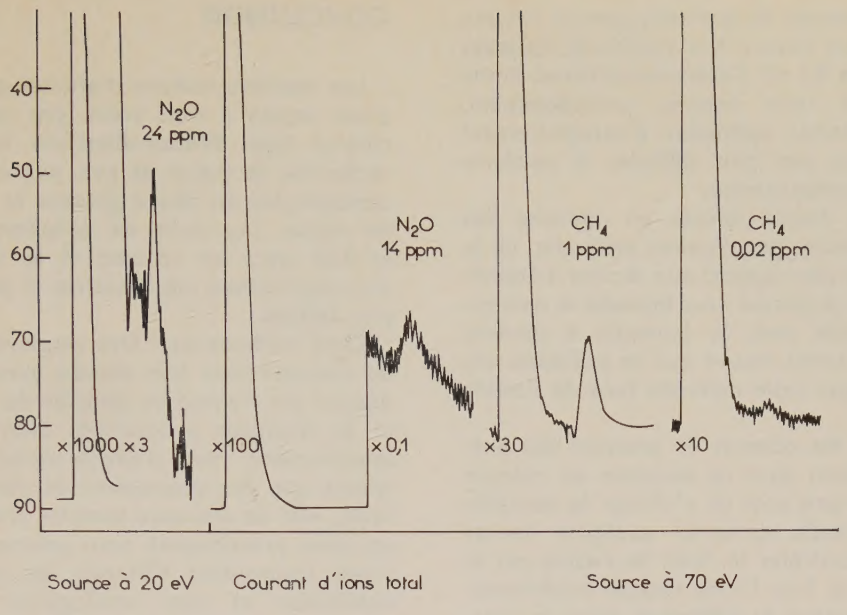

Fig. 7. — Chromatogrammes. Injections : 0,1 ml N_2.

des pics 29 et 26, due principalement au résiduel, est encore notable ici sur la piste d'enregistrement la plus sensible.

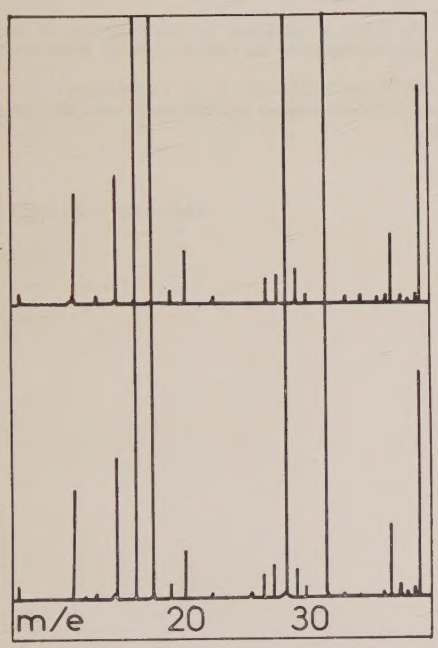

Fig. 8. — Spectre résiduel et spectre de l'éthane obtenu avec une concentration de 1 ppm.

Sur le *tableau II (fig. 9)* sont portées les amplitudes qui sont encore mesurées sur la plus grande sensibilité. Ces amplitudes sont à comparer à celles obtenues avec injection de mélange à la concentration 0,13 ppm qui est voisine de la concentration minimale détectable avec la source à 70 eV. Ceci permet de s'affranchir des effets de mémoire de la colonne ou de l'installation et de pouvoir tenir compte, s'il y a lieu, de la présence du corps étudié dans le gaz diluant. D'autre part, comme les spectres de masse ont été obtenus au cours de l'introduction des gaz correspondants dans la source, les pics mesurés n'ont pas été rigoureusement enregistrés au sommet des pics chromatographiques; il peut donc y avoir une plus ou moins bonne corrélation entre les amplitudes et la concentration comme, par exemple, pour les valeurs 36,5 et 1,9. Une amplitude plus élevée que la valeur résiduelle témoigne de la présence du corps, mais ne peut être employée pour l'analyse quantitative qu'avec beaucoup de précautions. Le cas du méthane est ici encore favorable

	$\frac{m}{e}$	AMPLITUDE DES PICS							
CO_2	44		67,8		64,6		53,8		48,4
N_2O	44		60			36,5		36	33
CH_4	15	19,8		9,6		4,4		3,5	1,5
C_2H_4	27	20,5		10,5		7		5,2	
C_2H_6	30	6,8			1,9			1,7	1,4
Concentration ppm volume		24	14	8,4	4,8	2,8	1,7	1	0,13 + résiduel

Fig. 9.

et, en général, la présence de quelques ppm en volume dans un mélange peut encore être confirmée toujours avec des injections de 0,1 ml. Cette concentration limite reste supérieure à celle trouvée précédemment, parce que les conditions optimales d'enregistrement du spectre de masse sont plus difficiles à satisfaire que celles du chromatogramme.

Compte tenu des écarts relevés en injectant des mélanges étalons obtenus par d'autres méthodes, de la dispersion des points par rapport aux droites d'étalonnage tracées et de la précision avec laquelle la concentration est déterminée avec la bouteille à dilution exponentielle, nous avons trouvé que la précision des analyses effectuées par cette méthode sera de l'ordre de $\pm$ 15 %.

Ces résultats ont été obtenus en prenant des précautions qui s'imposent dans ce domaine de concentration. Nous avons pris soin de n'utiliser la bouteille à dilution exponentielle qu'après quelques heures de balayage et de contrôler le débit de l'azote qui la traversait au début et à la fin de chaque expérience. Nous avons aussi mesuré la différence entre la pression maintenue dans la bouteille et la pression atmosphérique. Ainsi, nous avons pu nous assurer de la valeur des grandeurs qui interviennent dans le calcul de la concentration et admettre que le balayage de l'installation par un débit de 60 ml/mn était suffisant pour éviter tout effet de paroi. Toutefois, en poursuivant les expériences au-delà de 0,01 ppm, nous avons constaté des anomalies avec le méthane et le protoxyde d'azote, qui se traduisaient par l'apparition de très faibles pics non reproductibles dont l'origine n'est pas encore certaine. Les variations du débit d'azote produisent une modification décelable de la pente des droites d'étalonnage et les variations du débit d'hélium dans la colonne affectent surtout les bruits de fond et principalement celui de la source à 20 eV.

CONCLUSION

Les résultats obtenus montrent que le remplacement d'une vanne à trois voies, par un séparateur moléculaire type Watson-Biemann est justifié pour la recherche de traces de gaz, par couplage de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse. Les seuils de détection compris entre 0,2 et 0,02 ppm en volume et la concentration limite d'enregistrement des spectres 1 ppm étant nettement plus faibles.

Cette méthode peut être employée pour un domaine de concentration très étendu avec une précision qui dépend des moyens de contrôle de certains paramètres et de quelques précautions indispensables. Avec le spectromètre, nous n'avons utilisé pour ces manipulations que des accessoires de chromatographie courants. Afin de résoudre certains problèmes analytiques qui nous préoccupent, nous poursuivons l'étude d'éléments susceptibles d'élargir les possibilités de notre installation et nous envisageons son emploi pour d'autres familles de composés.

BIBLIOGRAPHIE

[1] GIRY, L., CHAIGNEAU, M., avec la collaboration de RICARD, L. P. : Association de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse pour la recherche de traces de gaz permanents (*A paraître*).

[2] LOVELOCK, J. E. : An apparatus for the calibration of vapour detectors. *Gas-chromatography*, 26, 1960, R. Scott, ed., Butterworths, London, 1960.

[3] SIMMONDS, P. G., SHOEMAKE, G. R., LOVELOCK, J. E. : Palladium-Hydrogen System. Efficient interface for GC-MS. *Anal. Chem.*, **42**, 881, 1970.

Manuscrit reçu le 27 juin 1972